

公告 昭 37.10.27 出願 昭 34.3.4 特願 昭 34-7016

発 明 者	レオ、トレイドマン	アメリカ合衆国イリノイ州シカゴ市、イーストグラ ランド、アベニュー 330
同	マーシャル、エー、マ リナ	同 所
同	ルイス、ビー、ウイル クス	同 所
出 願 人	シエル、インターナチ オナール、リサーチ、 マーチャツピ、ナム ローゼ、ヴェンノート シャープ	オランダ国ヘーグ、カレル、フアン、ビュラント ラーン 30
代理人 弁理士	浅 村 成 久 外 2 名	(全 6 頁)

### 安定化された殺虫剤組成物

#### 発明の詳細なる説明

本発明は殺虫剤組成物に関するものであり而してそれら殺虫剤組成物を安定化する方法に関するものである。更に特別には、本発明は以下に説明する酸素含有有機化合物によつて安定化された或種のハロゲン化された殺虫剤の乾式組成物に関するものである。

ハロゲン化された殺虫剤の乾式組成物は三つの主要な種族、即ち粉末剤組成物、湿潤化性粉末組成物及び粒状組成物に大別される。粉末剤組成物と粒状組成物とは第一に、使用担体又は稀釈剤の粒子の大きさに於て異なつてゐる。例えば、代表的な粉末状組成分は、約 325 メッシュよりも大きな粒子の大きさを有する固体担体中に殺虫剤を分散せしめたものである。代表的な粒状組成物は約 20~80 メッシュの粒子の大きさを有する固体担体中に殺虫剤を分散させたものである。

代表的な湿潤化性粉末は、殺虫剤と、粉末状組成物に使用されたものと同程度の粒子の大きさを有する固体担体とに、湿潤剤及び分散剤を加えたものである。

代表的な場合では、粒状組成物は重量で約 2~約 35% の殺虫剤を含むであろう。この型式の組成物は、農業のような分野に於ては、普通は殺虫剤的に不活性な担体を使つてそれ以上稀釈するというようなことをしないで使用される。

代表的な場合で、粉末状組成物は重量で約 0.25% から約 50% 迄の殺虫剤を含み得る。屢々粉末状組成物は最初、いわゆる濃厚剤即ち代表的な場合では約 10~約 50% の殺虫剤が粉末剤の中に分散されているものとして製造され、而して前記濃厚剤は、更に稀釈されて代表的な場合に約 0.25~約 5% の範囲で所望使途及び毒薬強度に応じて変る殺虫剤濃度を有するいわゆる農地使用強度の粉末剤にされる。

湿潤化性粉末剤は、代表的場合で、前記粉末濃厚剤に含まれたと同程度の濃度の毒薬を含有する。併し、前記湿潤化性粉末剤は、粉末中に分散させるよりもむしろ水に分散させることによつて農地使用強度に稀釈される。

本発明によつて安定化される乾式殺虫剤組成物の毒性成分は、クロールダン、ヘプタクロール、アルドリン、イソ

ドリリン、ジェルドリリン、又はエンドリン（以上純品の状態に於て、或は工業用品の状態に於て）によつて代表される一群の昆虫用毒性物質から選ばれるものである。

前記の昆虫用毒性物質と共に一般に使用される担体若しくは稀釈剤（但し、それらは普通の状態に於ては、本発明に規定された処理なしに前記の群の毒性物質と混合した場合には前記毒性物質群を損ずる作用を有している）は、カオリン粘土、モンモリロナイト粘土、アタパルガイト粘土、硅藻土及びパーミキュライトからなる群の固体でもある。

カオリナイト、デイツカイト、ナクライト、アノウキサイト、ハロイサイト及びエンデライトのようなカオリン類が担体物質として有用である。ペイドライト、ノントロナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、ソウコナイト及びベントナイトのようなモンモリロナイト類が担体物質として有用である。酸性白土、アタパルガイト及びセピオライトのようなアタパルガイト類が担体物質として有用である。ジアトマイト及びキーゼルグールのような硅藻土が担体物質として有用である。ピオタイトのようなパーミキュライトが担体物質として有用である。

以上で、本発明に関する組成物の形式、使用の昆虫用毒性物質、使用の担体及び稀釈剤について述べたが、前記のような組成物に於て遭遇する問題についての簡潔な論議が本発明を理解する上に於て役立つであろう。

前述の固体担体は、廉価であること、入手し易いこと、取扱易いこと、吸収性特性、耐久性及び他の望ましい物理的性質の故に本明細書に定義された毒性物質の組成物化に非常に有用なのであるが、一方では昆虫用毒性物質と親密に混合した場合に種々の程度に昆虫用毒性物質を悪化又は分解させる不利な性質を有している。前記の悪化作用は緩慢に進行する過程であるが、乾式組成物は屢々濃厚剤として或は農地使用強度の物質として製造され、而る後一年以上にもわたる期間貯蔵されるのであるから、前記作用が重大且厄介な問題になるのである。この貯蔵期間の間に、担体若しくは稀釈剤の昆虫用毒性成分に対する影響は毒性成分の有効性を減少させて遂には野外の使用条件の下に於て最早や満足な昆虫制御が得られなくなる。

塩素化された殺虫剤に対する担体の反応又は効果の性質はいまだかつて完全に明かにされていない。異なつた担体又は稀釈剤の作用によつて毒性物質の悪化の速度も異なるであらう。

前記の問題を解決するためには固体担体及び稀釈剤の活性を中和して、それらが昆虫用毒性物質に対して作用せず且乾式の殺虫剤組成物の長期にわたる貯蔵を（前記組成物の殺虫活性の低下無しに）可能ならしめるようにすることが必要である。

本発明に関する組成物は主として農業に使用されるものであるから、使用される担体又は稀釈剤の処理は決して組成物を収穫時に於ける食用作物及び糧秣類作物に対する農業用使用に不適とするものであつてはならない。従つて処理は組成物を植物に対して毒性のあるものにするものであつてはならない。処理は同様に温血動物に対する毒性の観点からも危険なものであつてはならず、さもなければ殺虫剤組成物の利用に於て危険を増加する。やはり第1に重要なことであるが、経済問題を考慮して、処理は高価な材料を含んではならず、或は又処理過程が複雑であつてもならない。この問題に於けるもう一つの考慮すべき事柄は、処理が使用される毒性物質の殺虫活性に影響を及ぼすものであつてはならないということである。

従つて本発明の目的は乾式殺虫剤組成物に対する添加剤で貯蔵の間に昆虫用毒性成分の悪化を防止するものを提供することにある。

本発明のもう一つの目的は乾式殺虫剤組成物を安定化するために乾式殺虫剤組成物に加える添加剤で、酸性でも塩基性でもなく、而して比較的に非毒性であるものを提供することにある。

本発明の他の一つの目的は乾式殺虫剤組成物に対する安定化用の添加剤で植物の生命に対して有害でないものを提供することにある。

更に、本発明の目的は高価でない方法によつて且容易に入手し得る成分を使つて乾式殺虫剤組成物を安定化することにある。

本発明は、(1)エンドリン、イソドリリン、アルドリリン、ジェルドリリン、クロールダン及びヘプタクロールよりなる群より選択された昆虫用毒性物質と、(2)前記の昆虫用毒性物質と混合した場合に前記の昆虫用毒性物質を悪化させる作用を有する微細に砕かれた固体担体と、(3)エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、アセトン、ジアセトンアルコール及びイソプロパノールよりなる群より選択された、前記悪化を緩和する液体の酸素含有有機化合物からなる安定剤もしくは前記酸素含有液体有機化合物と水酸化ナトリウムとからなる安定剤とを含有することを特徴とする安定化された殺虫剤組成物を提供するものである。

本発明は、これまでに記述され而して本発明に関する種類の殺虫剤を悪化させる活性を有する固体担体及び稀釈剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、アセトン、ジアセトンアルコール、及びイソプロパノールの群から選ば

れた酸素含有有機化合物の少量の添加によつて実質的に不活性にされ得るということ、而してまたその上に更に水酸化ナトリウムを所望の安定化の達成に必要な前記酸素含有有機物質の量を減らすために、加えることによつて実質的には不活性にされ得るということに基づくものである。

前記の酸素含有有機物質はpHに関する限り中性であり、現在の例に於けるその安定化作用の効果はこれまでの技術から予言され得ないものであるから、前記の酸素含有有機物質がそれ自身として存在する場合と同じように有効であるということは驚くべき且予期されざることである。

前記の酸素含有有機化合物は、組成物中に含まれる担体又は稀釈剤の重量に基いて約1/2〜約14(重量)%の間で変化する量だけ乾式殺虫剤組成物中に含まれた場合には前記組成物中の昆虫用毒性物質成分の悪化又は低下を緩和又は除去する有益な効果を有する。

乾式殺虫剤組成物に対する前記の液体有機添加剤の好適な濃度は、担体又は稀釈剤の重量に基いて約2〜約10(重量)%である。

物質を、本明細書に記載の種類の固体担体及び稀釈剤と混和させる技術は公知であつて、本発明の液体有機添加剤は任意の既知の方法で前記固体諸物質と混和され得る。例えば市販されている型のミキサー又は混和装置で充分である。本発明の有機添加剤は、単独で、又は不活性の比較的揮発性の溶剤(この溶剤は混和後に除去され得る)と組合わせて、固体担体に添加され且混和され得る。

本発明の有機添加剤は昆虫用毒性物質を固体担体に混和する前に固体担体に添加され得る。もう一つの方法では、添加剤を昆虫用毒性物質と担体との混合を行うその混和操作の間に固体担体に加えることができる。なるべくなら昆虫用毒性物質を混和する前に添加剤を担体に加えるのが好適である。

次に掲げる特定の例は、本明細書に報告されているグリコールの代表としてトリエチレングリコールを使用し、固体担体の代表としては325メッシュのふるいを通過する粒子の大きさのカオリン及びアタパルガイト粉末を用い、而して昆虫用毒性物質の代表として98%純度のエンドリンを使用する本発明の添加剤の有益な効果を例証するものである。

粘土の重量を基準にして3(重量)%のトリエチレングリコールをバーデン・クレイ(カオリンの商品名)と混合し、10分間標準の乾式混和装置中で混和した。前記の如くして含浸されたカオリン粉末は次に20%のエンドリン濃厚剤を製造するための担体として用いられる。

前記濃厚剤の製造は標準の混和技術によつて行なわれた。生成する20%濃厚剤はトリエチレングリコールで処理されたカオリンによつて更に稀釈されて2%のエンドリンを含む組成物になされた。最終の組成物は次の組成であつた。

トリエチレングリコール	2.94(重量)%
バーデン・クレイ(カオリン)	95.06
エンドリン	2

同じバーデン・クレイ(カオリン)をトリエチレングリ

コールで処理することなしに用いて、次の組成を有するもう一つの2%エンドリン組成物を調整した。

バーデン・クレイ(カオリン)	98(重量)%
エンドリン	2%

前記の二つの組成物を次に 122°F(50℃) に保たれた窯の中で、加速された貯蔵試験にかけた。24時間後に、トリエチレングリコールを含まない組成物は悪化して赤外分析の結果が 0.35(重量)% のみしかエンドリンが含まれていないことを示すまでになった。他方、トリエチレングリコールを含む組成物は、加速された老化条件の下に於ける30日の経過の後に於ても、エンドリン濃度に関して不変であつた。

バーデン・クレイについて記されたと同様方法で、アタクレイ(アタパルガイトの一商品名)と、アタパルガイトの重量を基準にして8(重量)%のトリエチレングリコールとを用いて前例に類似の一組を作つた。

その二つの組成物は次の組成であつた。\*

	組成物A 2(重量)%	組成物B 2(重量)%
エンドリン		
アタパルガイト (325メツシ)	90.16%	98%
トリエチレン グリコール	7.84%	—

組成物A及びBを 122°F(50℃) に保たれた窯の中で、加速された老化試験にかけた。24時間後に、組成物B中のエンドリン濃度を赤外分析によつて測定した結果は 0.46% であつたが、一方組成物A中のエンドリン濃度は加速された老化試験に於ける 30 日後にも不変であつた。

次の表は、工業用品質のヘプタクロールを用いて組成物を作るのにアタパルガイト及びカオリンの粉末を使用した場合の種々の濃度のジエチレングリコールのアタパルガイト及びカオリン粉末に対する安定化の影響を示すものである。

	第 I 表	
	ジエチレングリコール (重量)%	担体粉末 (325メツシ) (重量)%
組成物 I	6.26	82.74(アタクレイ)
組成物 II	2.67	86.33(バーデン・クレイ)
組成物 III	—	75 (アタクレイ)
組成物 IV	—	90 (バーデン・クレイ)
		工業用ヘプタクロール (重量)%
		11
		11
		25
		10

	第 II 表	
	122°F(50℃)で加速貯蔵にかけた日数	
	10日	30日
		60日
		[工業用品質のヘプタクロールの濃度*を組成物総量に対する(重量)%で表したもの]
組成物 I	不変	不変
組成物 II	不変	不変
組成物 III	19.9	17.9
組成物 IV	4.2	4.0

\* 工業用品質のヘプタクロールの濃度は分光光度計法で測定されたものである。

第 I 表及び第 II 表を検討すれば、工業用品質のヘプタクロールをアタパルガイト及びカオリンの夫々と組合わせて組成物とした場合に、担体の重量を基準にした少量のジエチレングリコールの使用が工業用品質のヘプタクロールの分解を阻止するのに有効なことが明かである。処理されなかつた組成物(III及びIV)は貯蔵によつて悪化した。処理された組成物(I及びII)は貯蔵後も全能力を保持していた。

同じような方法で行つた幾つかの実験は、エチレングリコール及びプロピレングリコールも又同様に、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールを用いた特定の試験に於てここに示されたような安定化の効果を有することを示した。

以下は、本明細書に報告されている他の酸素含有有機液体添加剤の有益な効果を例示するものである。

325メツシのふるいを通過する粒子の大きさのカオリン粉末を 10(重量)% のアセトンと混合し標準の乾式混和装置に 10 分間かけることによつて混和した。前記の如くして含浸されたカオリン粉末を次に 9.5% のヘプタクロール濃厚剤を調整するための担体として用いた。前記濃厚剤は標準的の混和技術によつて調整された。最終的組成物は次の組成であつた。

ヘプタクロール	10.3 (重量)%
バーデン・クレイ(カオリン)	80.73%
アセトン	8.97%

前と同じカオリンとをセトンで処理せずに用いて、9.5

(重量)%のヘプタクロールを含有し且後記の組成を有するもう一つの組成物を調製した。

ヘプタクロール 9.5(重量)%  
バーデン・クレイ 90.5 %

前記の二つの組成物を 122°F(50℃) に保たれた寮の中で加速された貯蔵試験にかけた。前記老化条件に於ける30日経過後に、アセトンを含まない組成物は悪化して分光光度法による分析結果が、ヘプタクロールが4.0%しか含まれていないことを示す迄になった。

反対に、アセトン含有の組成物は、加速された老化条件における30日の経過の後もヘプタクロール濃度が不変であつた。

前と同様な方法で、他の乾式担体と、それからアセトンの代わりにイソプロパノール及びジアセトンアルコールのよるようなアルコールの安定剤とを用いて前例に類似の一群を作つた。その組成物の組成及び安定性については次にその例が示されている。

### 第 III 表

ヘプタクロール濃度(分光光度法により決定されたもの)

安定剤及び濃度	最初	122°F (50℃) に於ける寮中で 老化日数30日後	担 体
—	10.7	0.6	アタパルガイト、粒状
10%アセトン	10.1	変化なし	アタパルガイト、粒状
—	27.4	21.5	アタパルガイト、粉末
10%アセトン	26.1	24.0	アタパルガイト、粉末
—	10.0	4.8	バーデン・クレイ(カオリン)
5%アセトン	10.3	変化なし	バーデン・クレイ(カオリン)
10%イソプロパノール	10.7	変化なし	アタパルガイト、粒状
7%ジアセトンアルコール	10.4	変化なし	アタパルガイト、粒状

第III表を検討すれば、表に記載された有機化合物の少量の使用が、アタパルガイト及びカオリンと夫々混合して組成物にした工業用品質のヘプタクロールの分解を阻止又は緩和するのにやはり有効であることが明かである。処理されない組成物は貯蔵によつて悪化した。処理された組成物は貯蔵によつても元通りの能力を保持した。前表は本発明の安定剤のヘプタクロール組成物に対する使用例を示すものであるが、ヘキサクロシクロペンタジエンから誘導される昆虫用毒性物質の広領域の群の中の他の者達も同様に利益を受けることができる。

前記の酸素含有有機安定剤化合物は、既に述べられ而してアタパルガイト、カオリン、モンモリロナイト、硅藻土、及びバーミキュライトから成る群によつて代表される担体に対する使用に価値がある。前記安定剤は、担体の粒子の大きさにかわらず、或は組成物が粉末剤の形状であるか、湿潤化性粉末の形状であるか、粒状であるかというような組成物の形態にかかわらず、前記の担体に対して有効である。

これ迄に述べたように、前記安定剤は、ヘキサクロシクロペンタジエンから誘導されエンドリン、アルドリン、ジエンドリン、イソドリン、ヘプタクロール及びクロルダンによつて代表される多塩素化の昆虫用毒性物質の粉末組成物、湿潤化性粉末組成物、及び粒状組成物の群の乾式組成物を安定化するのに有用である。

以上に示されたように、本発明は又、水酸化ナトリウムを更に協働させることによつて本明細書に定義された乾式

の殺虫剤組成物の安定化に力を与えるものである。水酸化ナトリウムを前記の酸素含有添加剤と組合せて使用することから得られる予期されざる有益な結果は、前記のように有機添加剤に水酸化ナトリウムを組合せて使用することによつて有機添加剤のみを単独で使用する場合と較べて一層少量の有機添加剤を用いて組成物の同等の安定化が達成されるということである。であるから、水酸化ナトリウムを含む配合法によつて、使用される有機添加剤の量が最少にされるばかりでなく、安定化の目的で担体に添加される物質の総量も同様に減少せられ最少にされる。組成物に於て有機添加剤の一部を水酸化ナトリウムで置換えることは、農地に於ける条件の下で使用された場合に前記殺虫剤組成物の作用遂行に逆効果を与えるようなことはない。

本明細書に定義されている有機添加剤はそれだけで組成物の安定化を果し得るが、水酸化ナトリウムはそれだけでは働かない。そこで、水酸化ナトリウムを安定剤として使用される有機添加剤の実質的な部分と置換えて而も同等の安定化の結果を得るために使用することができるということは驚くべきことである。実際に、苛性ソーダは最終組成物の安定性に有害な影響を与えないで、その使用重量よりも大きな量(但し重量基準で)の有機添加剤と置き替わることができる。有機添加剤を有益な結果を減らさないようにして水酸化ナトリウムで置換えることの利益は、苛性ソーダの価格が定義の有機添加剤の多くのものの価格のほんの一部分に過ぎないことを考えれば直ちに明かである。

例えば、これまでに記載されたグリコールの66%迄を

それより少量（重量）の水酸化ナトリウムで、有効性の喪失なしに、置換えることができるということが判明している。そこで本発明は、約30～約80%の前記酸素含有有機添加剤の一つに対して約20～約70%の水酸化ナトリウムの割合で苛性ソーダを使用することを図るものである。

本発明の利益を明細に例示すれば、7%のジエチレングリコールが安定な組成物を得るために特定の担体に対して使用されたところでは、本発明の実施によつて、ジエチレ

\*ングリコールの量を3%に迄減らして、2～3%の水酸化ナトリウムと共に使用することができる。

なるべくなら、苛性ソーダは水溶液中にて液体の有機添加剤物質と一緒にし、而してその二成分安定剤を一操作で添加する。

次の資料は、有機添加剤を部分的に置換えるための苛性ソーダの使用の利益を示すものである。

第 IV 表  
(量は(重量)%で表わされている)

組成物	安 定 剤		ヘプタクロール	担 体
	ジエチレングリコール	NaOH		
A	2.67	—	10.7	87.63(カオリン)
B	0.89	0.67	10.5	87.94(カオリン)
C	6.22	—	11.2	82.58(アタパルガイト)
D	3.56	1.77	11.1	82.57(アタパルガイト)
E	2.66	2.66	11.1	82.57(アタパルガイト)
F	4.5	—	10.2	85.3 (硅藻土)
G	1.8	1.35	10.2	86.65(硅藻土)

前の表に記載されている成分を含有する組成物を122°F(50℃)に保れている窯の中で、加速された貯蔵試験にかけた。前記のような貯蔵条件の下で30日経過の後に、前記のような組成物各々のヘプタクロール含有量は変わらないままであつて、組成物の悪化は起らなかった。他方、同程度のグリコールは含んでいるが水酸化ナトリウムを含まないB・D・E及びGのような組成物は、定義のような加速された貯蔵条件に置いた場合に安定ではない。苛性ソーダを含まず、指定の水準のグリコールが存在する。B・D・E及びGのような組成物の安定性は安定剤を全く含まない同じ組成物の安定性よりも大であるが、それよりももつと低い水準のグリコール物質を含む組成物は、それと同じ低水準のグリコール物質を含む指定の水準の苛性ソーダで補なわれている組成物程安定ではない。

表に示されたグリコールはジエチレングリコールであるが、数多くの酸素含有有機化合物の他のものも、苛性ソーダと一緒に用いた場合にはその安定化作用に於て同じである。

同様に、表に示された資料は、昆虫用毒性物質としてヘプタクロールを用いて集められたものであるが、ヘキサクロシクロペンタジェンから誘導される昆虫用毒性物質の中の他のものも同様に本発明の処理によつて裨益されるものである。

#### 特 許 請 求 の 範 囲

(1)エンドリン、イソドリン、アルドリン、ジェルドリン、クロルダン及びヘプタクロールよりなる群より選択

された昆虫用毒性物質と、(2)前記の昆虫用毒性物質と混合した場合に前記の昆虫用毒性物質を悪化させる作用を有する微細に砕かれた固体担体と、(3)エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、アセトン、ジアセトンアルコール及びイソプロパノールよりなる群より選択された、前記の悪化を緩和する酸素含有液状有機化合物からなる安定剤もしくは前記酸素含有液状有機化合物と水酸化ナトリウムとからなる安定剤とを含有することを特徴とする安定化された殺虫剤組成物。

#### 附 記

- 1 担体の重量を基準にして、約1/2～14%の特許請求の範囲に記載の酸素含有有機液体化合物を含む特許請求の範囲に記載の組成物。
- 2 安定化剤としての添加剤がポリエチレングリコールである特許請求の範囲又は附記第1項記載の組成物。
- 3 昆虫用毒性物質がヘプタクロールである特許請求の範囲に記載の組成物。
- 4 昆虫用毒性物質がエンドリンである特許請求の範囲に記載の組成物。
- 5 昆虫用毒性物質がクロルダンである特許請求の範囲に記載の組成物。
- 6 前記微細に砕かれた固体担体がカオリン粘土、モンモリロナイト粘土、アタパルガイト粘土、硅藻土及びバーミキュライトからなる群から選ばれたものである特許請求の範囲に記載の組成物。

7 有機添加剤化合物の約20～約70(重量)%の代りに水酸化ナトリウムを含有する附記第1～6項の内の孰れかに記載の組成物。

8 本明細書に於て既述の実例の孰れかに於て引合いに出して述べられたものと実質的に同等な安定化された殺虫剤組成物。